

University of Groningen

## Mysterious MAO

Zijlstra, Harmen Sijde

**IMPORTANT NOTE:** You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

2016

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

Zijlstra, H. S. (2016). *Mysterious MAO: Towards a better structural understanding of Methylalumoxane and the development of well-defined Alumoxanes*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen.

### Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

### Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

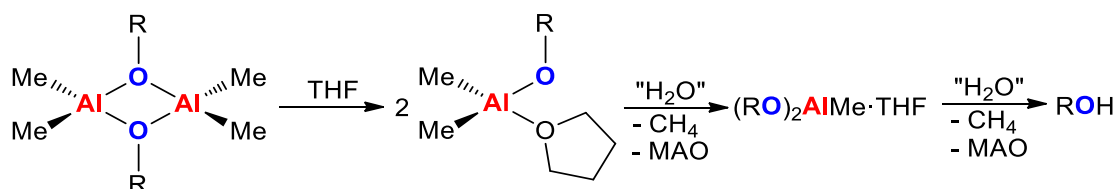
## Samenvatting

Sinds de ontdekking van methylalumoxane (MAO), begin jaren tachtig, is dit reagens van een academische toevalligheid tot een industrieel belangrijk bulk product uitgegroeid. Tegenwoordig wordt het op grote schaal geproduceerd en gebruikt als een cokatalysator voor de oligomerisatie en polymerisatie van verschillende olefinen. Na vele jaren van intensief onderzoek is er nog steeds weinig bekend over de exacte samenstelling van MAO. Het bestaat uit verschillende aggregaten die met elkaar en met het altijd aanwezige ongereageerde trimethylaluminium ( $\text{Me}_3\text{Al}$ ) in dynamisch evenwicht zijn. Dit gecompliceerde mengsel verandert met de tijd en temperatuur. Verder is de stabiliteit afhankelijk van de condities gebruikt voor opslag. Het is bekend dat bij kamertemperatuur na verscheidene weken een gel gevormd wordt. Deze kenmerkende eigenschappen zijn de reden dat MAO als dynamisch mengsel van verschillende componenten erg moeilijk te bestuderen is. In de afgelopen decennia hebben verscheidene onderzoeksgroepen zonder al teveel succes geprobeerd MAO te bestuderen. Analyses met verschillende technieken geven enig idee over de chemische opbouw van MAO maar brengen geen concrete structurele inzichten. Doorgaand op deze resultaten hebben wij MAO onderzocht en gemodificeerd om een inzicht in structuur en werking te krijgen. Omdat het dynamische gedrag van MAO als cokatalysator ook de reproduceerbaarheid in de katalytische polymerisatie beïnvloed, zijn wij ook geïnteresseerd in de ontwikkeling van nieuwe, meer stabiele cokatalysatoren.

Hoofdstuk twee begint met de eerste transmissie elektronenmicroscopie (TEM) studie naar de grotere MAO deeltjes (waarschijnlijk voorlopers van de gel). Door gebruik van een aangepaste cryo-TEM opstelling was het mogelijk om beelden van het zeer lucht- en vocht-gevoelige MAO te verkrijgen. De deeltjes bestaan uit regelmatige, bolvormige objecten die als een kralenketting aan elkaar vast zitten. De zo gevormde deeltjes zijn waarschijnlijk de gel die na verloop van tijd altijd in MAO oplossing ontstaat of voorlopers daarvan. De bolvormige deeltjes worden groter naarmate het MAO ouder wordt. Vergelijking van de TEM-opnamen met beelden van materialen zoals dieselroet en aerosolen suggereert een mogelijk mechanisme voor de deeltjesgroei dat gebaseerd is op het sinteren van individuele deeltjes tot grotere ketenachtige aggregaten. Een herhaling van dit proces zou de dramatische veranderingen in structuur, gemiddeld moleculair gewicht en activiteit van MAO als functie van de tijd kunnen verklaren.

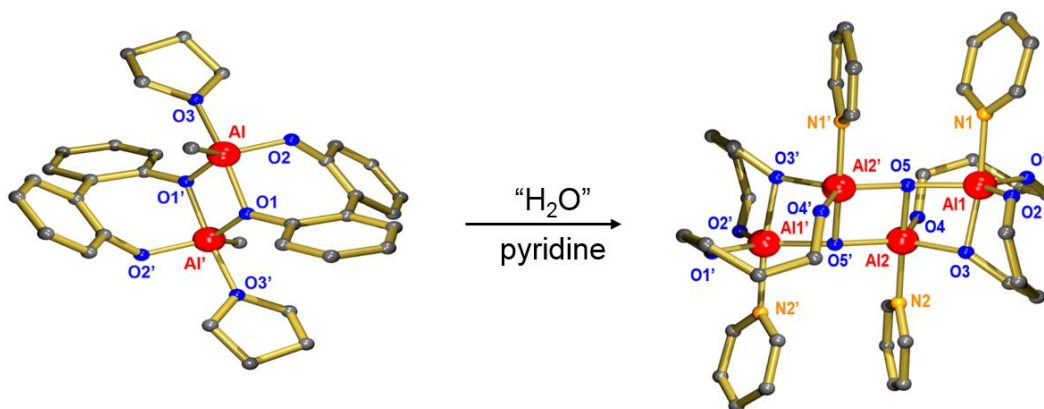
Hoofdstuk drie beschrijft gemodificeerde MAO complexen die gebaseerd zijn op de uitwisseling van  $\text{O}^{2-}$  voor  $\text{RO}^-$ . De reactie van een sterisch veeleisend alcohol of diol met  $\text{Me}_3\text{Al}$  leidt tot isoleerbare en gedefinieerde complexen. Synthese en karakterisatie van een serie van 2,6-digesubstitueerde  $(\text{ROAlMe}_2)_2$  complexen worden beschreven. Deze complexen reageren met alcoholen en vormen alkoxy-verbrugde aggregaten:  $[\text{ROAl}(\text{Me})(\mu\text{-OtBu})_2(\text{Me})\text{AlOR}]$ . De reactiviteit van deze aggregaten ten

opzichte van water is minder eenvoudig te bestuderen en voor het verkrijgen van producten met een gedefinieerde structuur is een coördinerend oplosmiddel noodzakelijk. Na de eerste reactie met water werd alleen het  $(\text{RO})_2\text{AlMe}\cdot(\text{oplosmiddel})$  complex geïsoleerd (Schema 1). Verdere hydrolyse leidt tot de kwantitatieve vorming van  $\text{CH}_4$ , het overeenkomstige alcohol, en een niet gedefinieerd complex, waarschijnlijk  $(\text{ROAlO})_n$ .



**Schema 1.** Stapsgewijze hydrolyse van  $(\text{ROAlMe}_2)_2$  in THF tot het eindproduct ROH.

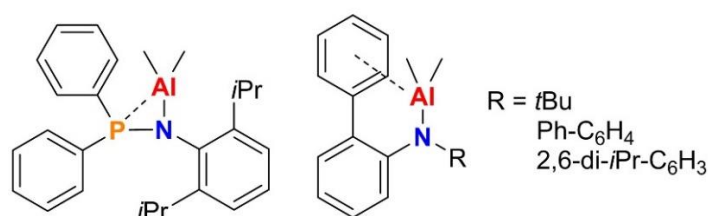
Op een vergelijkbare wijze kunnen ook diolen worden gebruikt om gedefinieerde alumoxane clusters te maken. Het is bekend dat, afhankelijk van de Al:O verhouding, verschillende complexen kunnen worden geïsoleerd. Door diolen met grote R groepen te gebruiken werd geprobeerd een  $\text{ROAlMe}$  complex met een drievoudig gecoördineerd Al metaal te maken dat erg Lewis-zuur en reactief zou moeten zijn. Onafhankelijk van de gebruikte diolen werden alleen de respectievelijke  $(\text{ROAlMe})_2$  complexen geïsoleerd. Omdat de synthese van monomere complexen niet mogelijk was werd besloten om de reactiviteit van diolen zonder grote R groepen (bijv. 2,2'-biphenol = BP- $\text{H}_2$ ) te onderzoeken. De reactiviteit van BP- $\text{H}_2$  met  $\text{Me}_3\text{Al}$  in een coördinerend oplosmiddel gaf een  $[\text{BPAI}(\text{Me})\cdot(\text{oplosmiddel})]_2$  complex. In aanwezigheid van een sterk Lewis-base, zoals pyridine, reageerde dit complex op een gecontroleerde manier met water tot een ladder-achtig alumoxane complex:  $(\text{BPAI}\cdot\text{pyridine})_4(\mu\text{-O})_2$  (Schema 2). Dit complex bestaat uit vier Al atomen, vier BP liganden, twee  $\text{O}^{2-}$  fragmenten en vier stabiliserende pyridine moleculen. Het is een zeldzaam voorbeeld van een gedefinieerde alumoxane ladder structuur gevormd door directe hydrolyse met water.



**Schema 2.** Hydrolyse van  $(\text{BPAI}\cdot\text{THF})_2$  in pyridine tot  $(\text{BPAI}\cdot\text{pyridine})_4(\mu\text{-O})_2$ .

Hoofdstuk vier beschrijft een onderzoek naar de potentie van *aza*-MAO,  $(\text{RAINR}')_n$ , en andere op amines gebaseerde Al complexen als cokatalysatoren in de alkeen polymerisatie. Uitwisseling van  $\text{O}^{2-}$  in MAO voor een  $\text{RN}^{2-}$  eenheid biedt de mogelijkheid om door variatie van de R groep de sterische en electronische eigenschappen van de cokatalysator te veranderen. Deze *aza*-MAO complexen kunnen relatief eenvoudig worden gesynthetiseerd. De grootte van de  $(\text{RAINR}')_n$  aggregaten varieert als functie van de groepen R en R'. Ze hebben een structuur die vergelijkbaar is met die van overeenkomstige  $(t\text{BuAlO})_n$  complexen maar reageren niet met Lewis-basen of  $\text{Cp}^*\text{ZrMe}_2$ .

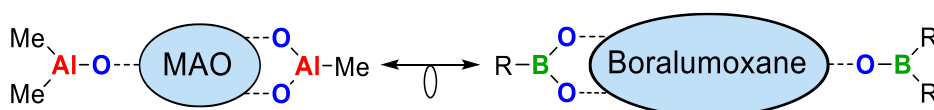
Om de reactiviteit te verhogen werden verschillende amine complexen gesynthetiseerd waarin het Al metaal kan worden betracht als een "gemaskerd" drievoudig gecoördineerd Al centrum. Invoering van een substituent die kan dienen als zachte Lewis-base, zoals bijvoorbeeld een P atoom of een aromatische ring, kan het hoog reactieve drievoudig gecoördineerde Al metaal stabiliseren (Figuur 1).



**Figuur 1.** Intramoleculair gestabiliseerde Al alkyl complexen met een "gemaskerd" drievoudig gecoördineerd Al centrum.

De complexen bezitten een Lewis-zuur Al metaal dat toegankelijk is en gemakkelijk met Lewis-basen zoals pyridine en THF coördineert maar reageren niet met op zirkonoceen gebaseerde polymerisatie katalysatoren. Niettemin reageerden ze als "Frustrated Lewis Pair" met verschillende kleine moleculen en ongeactiveerde alkenen.

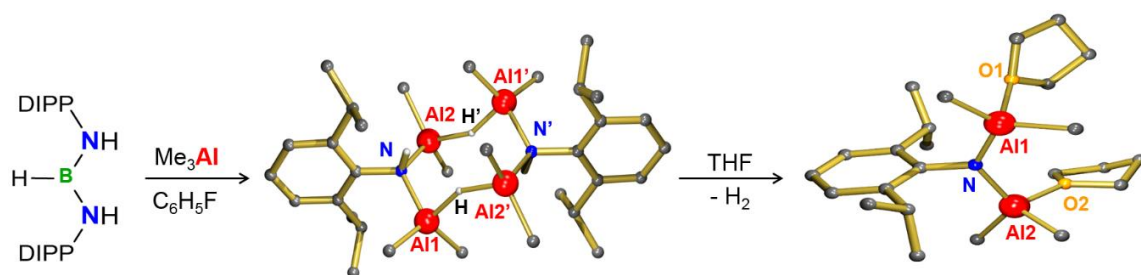
Door toevoeging van een boor-bevattend reagens aan MAO kunnen B/Al MAO clusters met verbeterde stabiliteit en activerende eigenschappen worden verkregen. Hoofdstuk vijf beschrijft het gebruik van verschillende boor-zuren met als doel de groepen " $\text{OAlMe}_2$ " en " $\text{O}_2\text{AlMe}$ " in MAO isolaal door " $\text{OBR}_2$ " and " $\text{O}_2\text{BR}$ " eenheden te vervangen (Schema 3).



**Schema 3.** De isobale relatie tussen MAO en boralumoxane complexen.

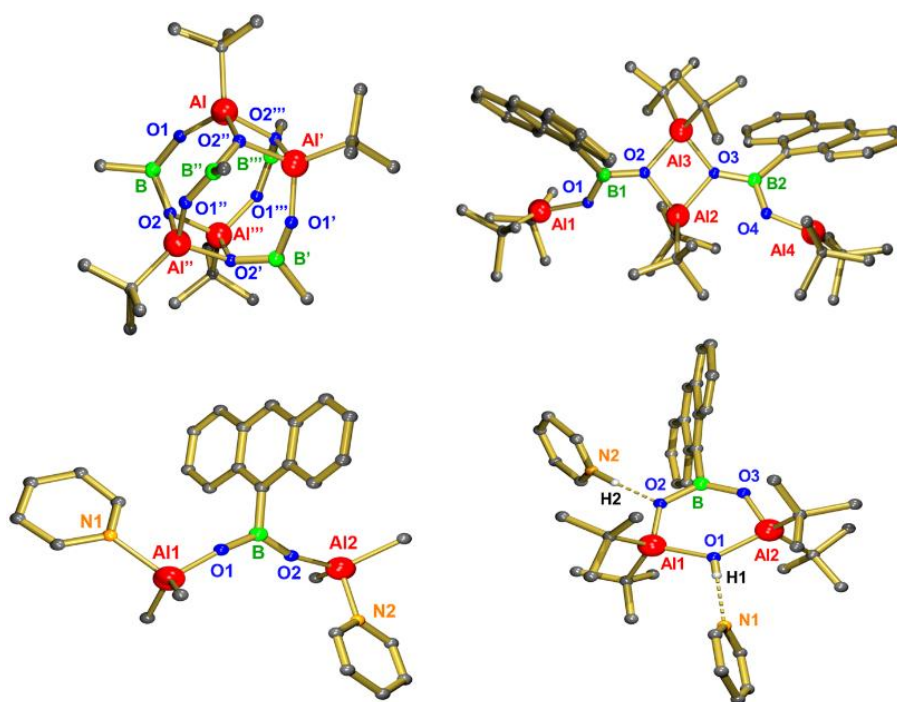
Op grond van de isobale relatie tussen  $\text{O}^{2-}$  en  $\text{RN}^{2-}$  werden ook bora-amidinaat complexen bestudeerd. De R groepen in het bora-amidinaat ligand,  $(\text{NRH})_2\text{BR}'$ , bieden een extra mogelijkheid om sterische en electronische eigenschappen te controleren. De hoge mate van labiliteit van bora-

amidinaat liganden leidde echter niet tot de gewenste complexen. De reactie van  $(\text{DIPPNH})_2\text{BH}$  met  $\text{Me}_3\text{Al}$  gaf onder geen van de geprobeerde omstandigheden het gewenste product:  $[\text{HB}(\text{NDIPP})_2\text{AlMe}]_n$ . Er konden slechts complexen worden geïdentificeerd met brokstukken uit het gewenste product:  $\text{Me}_3\text{B}$ ,  $\text{Me}_2\text{AlH}$ , en  $\text{Me}_2\text{AlN}(\text{H})\text{DIPP}$ . De twee laatstgenoemde verbindingen vormen samen een  $[\text{DIPPNH}(\text{AlMe}_2)(\text{AlMe}_2\text{H})]_2$  complex dat kon worden geïsoleerd en structureel worden gekarakteriseerd (Schema 4). Het complex bezit een zure NH groep en een hydridisch proton maar is desondanks ook bij hogere temperaturen stabiel. In aanwezigheid van THF wordt echter  $\text{H}_2$  geëlimineerd en wordt het dimeer omgezet in de monomere verbinding:  $\text{DIPPN}(\text{AlMe}_2\cdot\text{THF})_2$  (Schema 4).



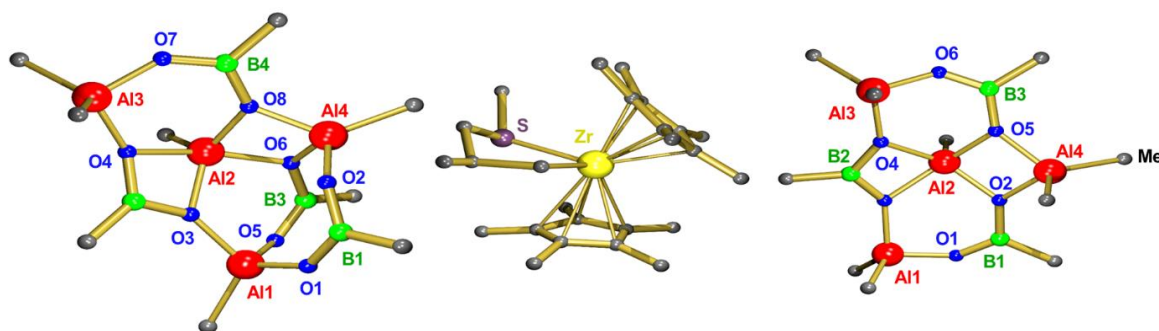
**Schema 4.** Vorming van  $[\text{DIPPNH}(\text{AlMe}_2)(\text{AlMe}_2\text{H})]_2$  en de reactie in THF tot  $\text{DIPPN}(\text{AlMe}_2\cdot\text{THF})_2$ .

Bij de reactie van arylboor zuren,  $\text{ArB}(\text{OH})_2$ , met Al-alkylen trad geen uitwisseling der substituenten op en konden gedefinieerde boralumoxane complexen worden verkregen. De stabiliteit van de gevormde producten hangt af van de aryl groep en het aluminium alkyl reagens. Afhankelijk van de verschillende aryl substituenten, zoals antracenyyl,  $\text{C}_6\text{F}_5$ , mesityl, en *p*-tolyl, werden complexen met verschillende structuren verkregen. Reacties met het antraceen derivaat,  $\text{AntB}(\text{OH})_2$ , gaven afhankelijk van de B:Al verhouding en het gebruikte oplosmiddel verschillende gedefinieerde complexen die konden worden geïsoleerd en gekarakteriseerd (Figuur 2).



**Figuur 2.** Een selectie van op antraceen gebaseerde, goed gedefinieerde, boralumoxane complexen.

Deze complexen, vooral  $(\text{AntBO}_2\text{Al}t\text{Bu})_4$  en  $(\text{AntBO}_2)_2(\text{Al}t\text{Bu}_2)_4$ , zijn in staat een Me groep van een zirkonoceen katalysator te elimineren. Dit leidt tot de vorming van kation-anion paren waarvan de kristalstructuur bepaald kon worden (Figuur 3). Beide boralumoxane complexen kunnen als cokatalysatoren in de olefine polymerisatie met  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  worden gebruikt en in eerste experimenten kon een activiteit van 3 kg PE/mol<sub>Zr</sub>/h/bar bereikt worden.



**Figuur 3.** Kristal structuur van  $[\text{MetBu}_4\text{Al}_4\text{Ant}_4\text{B}_4\text{O}_8]^-$  en  $[\text{MetBu}_6\text{Al}_4\text{Ant}_3\text{B}_3\text{O}_6]^-$  gevormd na de reactie van  $(\text{AntBO}_2\text{Al}t\text{Bu})_4$  en  $(\text{AntBO}_2)_2(\text{Al}t\text{Bu}_2)_4$  met  $\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}_2$  (de *t*Bu en Ant groepen zijn voor de duidelijkheid slechts gedeeltelijk afgebeeld). Het  $[\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}]^+$  kation werd afgevangen door reactie met allylmethylsulfide (zie midden).

Het onderzoek dat in dit proefschrift wordt gepresenteerd laat zien dat nieuwe inzichten in de structuur en functies van MAO kunnen worden verkregen door de kernstructuur aan te passen. Uitwisseling van verscheidene groepen resulteerde in nieuwe systemen en gedefinieerde alumoxane complexen die als model systeem voor MAO kunnen functioneren. Onderzoek aan deze systemen

geeft een beter inzicht in structuur en werking van MAO en dient als fundamentele basis voor de ontwikkeling van nieuwe, en potentieel betere, cokatalysatoren.